

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-064817

(43)Date of publication of application : 23.03.1987

(51)Int.Cl.

C08G 8/28

C08G 8/28

C08G 59/06

C08G 59/08

(21)Application number : 60-203487

(71)Applicant : YUKA SHELL EPOXY KK

(22)Date of filing : 17.09.1985

(72)Inventor : TANAKA RYOHEI
GOTO HIDEYUKI

(54) PURIFICATION OF EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease the hydrolyzable chlorine content of an epoxy resin without increasing its epoxy equivalent, by dissolving the epoxy resin in a hydrophobic solvent and reacting the obtained solution in the presence of an alcohol, an alkali metal hydroxide and a phase transfer catalyst.

CONSTITUTION: An epoxy resin obtained by an addition reaction of a mono- or poly-phenol with an epihalohydrin and a ring closure reaction of the adduct (e.g., cresol novolak epoxy resin) is dissolved in a hydrophobic solvent (e.g., methyl ethyl ketone) and the solution is reacted at 20W50° C in the presence of an alcohol (e.g., methanol), an alkali metal hydroxide (e.g., NaOH) and a phase transfer catalyst (e.g., benzyltriethylammonium chloride). In this way, the hydrolyzable chlorine content of the epoxy resin can be decreased without increasing its epoxy equivalent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-64817

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 8/28

59/06

59/08

識別記号

1 0 1

NBL

NHJ

NHK

庁内整理番号

A-6561-4J

B-6561-4J

A-6561-4J

④ 公開 昭和62年(1987)3月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 エポキシ樹脂の精製方法

② 特 願 昭60-203487

③ 出 願 昭60(1985)9月17日

⑦ 発 明 者 田 中 良 平 四日市市東邦町1番地 油化シエルエポキシ株式会社技術センター内

⑧ 発 明 者 後 藤 秀 行 四日市市東邦町1番地 油化シエルエポキシ株式会社技術センター内

⑨ 出 願 人 油化シエルエポキシ株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑩ 代 理 人 弁理士 中谷 守也

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂の精製方法

2. 特許請求の範囲

1) 一価又は多価フェノール類とエピハロヒドリンとの付加反応及び閉環反応によって得られたエポキシ樹脂を疎水性溶剤に溶解し、アルコール類、アルカリ金属水酸化物及び相間移動触媒の存在下で20～50℃の温度で反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(a) 発明の目的

本発明はエポキシ樹脂の精製方法、特にエポキシ樹脂のエポキシ当量を上昇させることなしに、同樹脂中の加水分解性ハロゲン量を低減させることができる精製方法に関する。

(発明の利用分野)

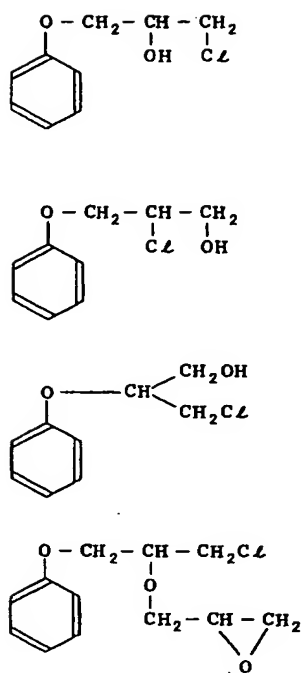
本発明の精製方法は、加水分解性ハロゲン含有量の少ないことが要求される電気及び電子産業用部品等に用いられるエポキシ樹脂を得るのに有利

に使用される。

(従来の技術)

従来、電気及び電子部品等の分野において用いられるエポキシ樹脂は、加水分解性ハロゲン、特に加水分解性塩素の含有量が少ないことが要求されている。すなわち、エポキシ樹脂を電気絶縁材料として使用する場合に、エポキシ樹脂中に含まれる加水分解性ハロゲンが電気絶縁性を低下させ、またリード線の腐蝕等に悪影響を及ぼすことは広く知られている。特に、半導体を使用した集積回路の封入用の電気絶縁性樹脂としてエポキシ樹脂を使用する場合には、その加水分解性ハロゲン含有量が極めて少ないことが必須要件である。

エポキシ樹脂中に含まれる加水分解性ハロゲンは、フェノールとエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂に例をとれば、下記のような化合物にもとづくハロゲンが原因である。



(3)

ポキシ樹脂を製造している。しかし、これらの従来法は、加水分解性塩素を成る程度低減させることができるものの、その低減効果が少ないし、エポキシ当量を上昇させる欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、エポキシ樹脂の加水分解性ハロゲン含有量を著しく低減させることができ、しかもエポキシ樹脂のエポキシ当量を上昇させることの少ないエポキシ樹脂の精製方法を提供しようとするものである。

(b) 発明の構成

(問題点を解決するための手段)

本発明のエポキシ樹脂の精製方法は、一価又は多価フェノール類とエピハロヒドリンとの付加反応及び閉環反応によって得られたエポキシ樹脂を疎水性溶剤に溶解し、アルコール類、アルカリ金属水酸化物及び相間移動触媒の存在下で20～50℃の温度で反応させることを特徴とする方法である。

本発明の精製方法は、加水分解性ハロゲン含有

(5)

従来、エポキシ樹脂中の加水分解性ハロゲンの含有量を減少させる方法としては種々の案^提があった。たとえば、特開昭59-25813号公報においては、アルカリ金属水酸化物を3段階に分けて添加してエポキシ樹脂を製造し、かつ精製している。すなわち、フェノール類とエピクロルヒドリンとをアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られた生成物に、アルカリ金属水酸化物を添加してさらに反応を行なわせ、その際に全残留水を未反応のエピクロルヒドリンと減圧下で共沸させて除き、続いてアルカリ金属水酸化物を添加して閉環反応を完結させることによりエポキシ樹脂を製造している。また、特開昭59-40831号公報においては、フェノール類とエピクロルヒドリンとをアルカリ金属水酸化物の存在下で、かつ現状又は直鎖状エーテル化合物、及び第四級アンモニウム塩又は第四級アンモニウム塩基の共存下で減圧低温で反応をさせたのち、溶剤及び過剰のエピクロルヒドリンを留去し、しかる後にアルカリ金属水酸化物の水溶液を添加して閉環反応をさせてエ

(4)

量を著しく低減できるばかりでなく、従来法が加水分解性ハロゲン含有量の減少にともないエポキシ当量が上昇するのが一般的であったのを、かかるエポキシ当量の上昇をおさえることができる効果が得られる。

本明細書に記載の加水分解性ハロゲンとは、エポキシ樹脂をジオキサンに溶解し、1規定の水酸化カリウムのアルコール溶液を加え、還元状態で30分間加熱したときに脱離するハロゲン量を硝酸銀溶液で逆滴定により定量して得られるハロゲンをいう。

従来、エポキシ樹脂の製造方法としては、一価又は多価フェノール類とエピクロルヒドリン等のようなエピハロヒドリンとを酸又は塩基触媒の存在下で、極性溶媒の存在下又は不存在下で反応させ、生成した粗製エポキシ樹脂を疎水性溶剤中でさらにアルカリ金属水酸化物と反応させることにより閉環反応を行なわせたとのち、溶剤を留去して精製エポキシ樹脂を得る方法が知られていた。

本発明の精製方法の対象となるエポキシ樹脂は、

(6)

かかる一価又は多価フェノール類とエピハロヒドリンの付加反応及び閉環反応によって得られた精製エポキシ樹脂である。かかる本発明の精製方法の対象となるエポキシ樹脂の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、ジフェノールメタン（ビスフェノールF）、ジフェノールエタン、ジフェノールプロパン（ビスフェノールA）、四臭化ビスフェノールA、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、1,1-ビス-（4-ヒドロキシフェニル）-1,1-ジメチルメタン、フェノールノボラック、臭素化フェノールノボラック、クレゾールノボラック、臭素化クレゾールノボラック、レゾルシンノボラック、臭素化レゾルシンノボラック、レゾルシン、ヒドロキノン、メチルレゾルシン、又は四塩化ビスフェノールAなどのフェノール類とエピハロヒドリンとから製造されたエポキシ樹脂があげられる。特に電子又は電子部品の封止用エポキシ樹脂として重要なクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、本発明の精製方法の

(7)

である。

本発明におけるその相間移動触媒としては、たとえばベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、N-ブチルピリジニウムブロマイド、N-ヘプチルピリジニウムブロマイド、N-ラウリルピリジニウムクロライドなどのアンモニウム系の触媒；テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムブロマイド、トリオクチルエチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム系の触媒があげられる。

本発明における相間移動触媒の使用量は、エポキシ樹脂中に含まれる加水分解性ハロゲンに対して当モル～2倍モルが好ましい。その使用量が少

(9)

対象となる代表的なエポキシ樹脂である。

本発明において使用される疎水性溶剤としては、たとえばトルエン、キシレン、ペンセンなどの芳香族炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤等があげられる。

本発明において使用されるアルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、*n*-ブタノールなどがあげられるが、特に好ましいアルコール類はメタノール及びエタノールである。アルコール類の使用量はエポキシ樹脂中に含まれる加水分解性ハロゲンに対して5～20倍モル量であるのが望ましい。アルコール類の使用量が少なすぎるとエポキシ当量が上昇するし、また多すぎても、それに伴う効果の向上が期待できない。

本発明において使用される相間移動触媒とは、互いに混ざらない水-有機溶剤中での異相反応で、微量の物質の添加により反応成分が同一相に運ばれ、都合よく進行させるための添加物質のことであり、反応試剤のキャリアーの役目を果たすもの

(8)

なすぎると加水分解性ハロゲン量を減少させる充分な効果が得られないし、その使用が多すぎるとエポキシ当量が上昇する。

本発明において使用するアルカリ金属水酸化物としては、たとえば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等があげられるが、特に水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、アルコール類に対して当モル～2倍モル量が好ましい。その使用量が多すぎると、エポキシ樹脂の高分子化反応がおこり、エポキシ当量が上昇するし、少なすぎると、加水分解性ハロゲン量を減少させる効果が得られにくくなる。

本発明における反応温度は20～50℃、好ましくは25～40℃である。反応温度が低すぎると加水分解性ハロゲン含有量の低減効果が充分に得られないし、高すぎるとエポキシ基の破壊がおこり、エポキシ当量が上昇する。また、反応時間は1～3時間である。

本発明を実施するには、前記の精製エポキシ樹脂を前記の疎水性溶剤に溶解し、さらにこれに所

(10)

定量のアルコール類、所定量のアルカリ金属水酸化物及び所定量の相間移動触媒を加え、所定の温度で所定時間反応させる。その反応によって得られた生成物を、副生塩、相間移動触媒及び過剰のアルカリ金属水酸化物を除去するために、たとえば第一リン酸ナトリウムで中和し、水洗したのち、減圧蒸留により疎水性溶剤を除去すると、加水分解性ハロゲン量が低減された目的の精製エポキシ樹脂が得られる。

(実施例案)

以下に、エポキシ樹脂製造例、実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。

エポキシ樹脂製造例

攪拌装置、温度計及びコンデンサーを備えた反応容器中で、 α -クレゾールノボラック234g及びエピクロルヒドリン1295gをイソプロピルアルコール504gに溶解した。次に、この溶液を35℃まで加熱したのち、48.5重量部の水酸化ナトリウム水溶液190gを1時間かけて添加した。その間に、徐々に加熱して水酸化ナトリウム水溶

(11)

メチルイソブチルケトン(ただし実施例4のみはトルエン)200gに溶解させたのち、第1表にそれぞれ示す種類及び量のアルコール、相間移動触媒及びアルカリ金属水酸化物を加え、第1表にそれぞれ示す温度及び時間反応させた。反応終了後、第一リン酸ナトリウムで過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗により副生塩を除去したのち、溶剤を減圧で除去して精製エポキシ樹脂を得た。そのエポキシ樹脂の分析値は第1表に示すとおりであった。

比較例1～3

比較例1では、反応温度を80℃にしたほかは実施例2と同様にして、比較例2では、アルコール類を全く加えないほかは実施例2と同様にして反応させた。さらに、比較例3では、相間移動触媒を加えないほかは実施例2と同様にして反応させた。反応生成物を実施例1～5におけると同様にして後処理した。得られたエポキシ樹脂の分析値は第1表に示すとおりであった。

(13)

液の添加終了時に系内が65℃になるようにした。その後、65℃で30分間保持して反応を行なわせた。反応終了後水洗し、副生塩、過剰の水酸化ナトリウムを除去した。次いで、これを減圧下で過剰のエピクロルヒドリン及びイソプロピルアルコールを回収、除去し、粗製のエポキシ樹脂を得た。

この粗製エポキシ樹脂をトルエン346gに溶解し、48.5重量部の水酸化ナトリウム4.5gを加え、65℃の温度で1時間反応させた。その反応終了後に、第一リン酸ナトリウムを加えて過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、溶剤を減圧下で完全に除去し、精製エポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂はエポキシ当量が200であり、加水分解性塩素量が800ppmであった。

実施例1～5

攪拌装置、温度計、及びコンデンサーを備えた反応容器内で、前記の製造例で得られた精製 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂200gを

(12)

例	精製反応条件							精製エポキシ樹脂の分析値	
	アルコール		相間移動触媒		水酸化ナトリウム 48.5%水溶液 (g)	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	エポキシ当量 (g/eq.)	加水分解塩素 (ppm)
	種類	量(g)	種類	量(g)					
製造例	—	—	—	—	—	—	—	200	800
実施例 1	メタノール	1.4 (0.045モル)	ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド	1.6 (0.007モル)	10.7 (0.13モル)	35	3	204	350
実施例 2	同上	同上	テトラブチルアンモニウムビスルフェート	2.4 (0.007モル)	同上	35	3	204	420
実施例 3	エタノール	2.0 (0.045モル)	同上	同上	同上	35	3	205	460
実施例 4	メタノール	1.4 (0.045モル)	同上	同上	同上	35	3	205	450
実施例 5	同上	同上	テトラブチルホスホニウムブロマイド	2.4 (0.007モル)	同上	35	3	204	430
比較例 1	同上	同上	テトラブチルアンモニウムビスルフェート	2.4 (0.007モル)	同上	80	3	270	360
比較例 2	—	—	同上	同上	同上	35	3	225	540
比較例 3	メタノール	1.4 (0.045モル)	—	—	同上	35	3	201	750

(14)

実施例 6

んどない。

市販のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ株式会社商品名 E-828、エポキシ当量 188 g/eq.、加水分解性塩素量 850 ppm）200 g をメチルイソブチルケトン 200 g に溶解したのち、メタノール 1.4 g（0.045 モル）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 1.6 g（0.007 モル）、及び水酸化ナトリウム水溶液（48.5 重量%）10.7 g（0.13 モル）を加え、35℃で3時間反応させた。

反応生成物に第一リン酸ナトリウムを添加して過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去し、さらに溶剤を減圧で除去し、精製エポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量が 191 g/eq.、加水分解性塩素量が 420 ppm であった。

(a) 発明の効果

本発明の精製方法は、エポキシ樹脂の加水分解性ハロゲン量を容易に低減させることができ、しかもその際エポキシ当量を上昇させることが殆

(15)

特許出願人

油化シエルエポキシ株式会社

代理人

弁理士 中谷 守也



(16)